

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC813 U.S. PRO  
09/643259  
08/22/00

Applicant(s) : YAMAGUCHI, Takashi et al.

Application No. :

Group:

Filed: August 22, 2000

Examiner:

For: MOLDING COMPOSITION

E.F.J.  
11/10/01  
#7

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

August 22, 2000  
0649-0758P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s) :

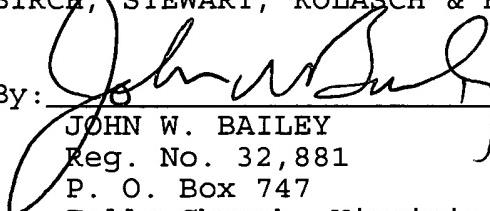
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	HEI. 11-247989	09/01/99

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY

Reg. No. 32,881

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/rem

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

YAMAGUCHI et al.  
8-22-08  
Birch, Stewart, Kolasinsky & Birch, LLP  
(003) 205-8000  
649-758P  
1081  
#2



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月 1日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第247989号

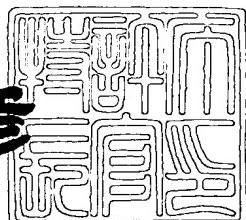
出願人  
Applicant(s):

花王株式会社

2000年 6月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3041629

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0851

【提出日】 平成11年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/04

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 山口 高司

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 河辺 邦康

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成形材料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維基材、結晶性不飽和ポリエステル、非結晶性不飽和ポリエステル、及びラジカル発生剤よりなる成形材料組成物。

【請求項2】 結晶性不飽和ポリエステルが60℃以上180℃未満の融点を有する請求項1記載の成形材料組成物。

【請求項3】 非結晶性不飽和ポリエステルが80℃以上200℃未満の軟化点及び／又は40℃以上100℃未満のガラス転移点を有する請求項1記載の成形材料組成物。

【請求項4】 結晶性不飽和ポリエステルの融点と非結晶性不飽和ポリエステルの軟化点の差が50℃以下である請求項1～3いずれか記載の成形材料組成物。

【請求項5】 全組成中、繊維基材が29～99重量%、結晶性不飽和ポリエステル及び非結晶性不飽和ポリエステルの合計が0.5～70重量%、ラジカル発生剤が0.1～30重量%を含有する請求項1～4いずれか記載の成形材料組成物。

【請求項6】 請求項1～5いずれか記載の成形材料組成物を成形して得られる成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車内装用吸音材、断熱材、防音室用吸音材、エアコンディショナーの消音板、繊維強化プラスチック（FRP）、建材等に好適に用いられる成形材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車内装材の芯材、防音材、防音室用吸音材、エアコンディショナーの消音板、FRP、建材等に用いられる成形物としては、充分な強度を保持するために

纖維基材及び尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、フェノール樹脂／アミン系硬化剤をベースとして含有するものが用いられている（特開昭57-55962号公報、特開平7-1666号公報等）。しかしながら、尿素ホルマリン樹脂等は成形硬化時又は分解するとホルマリンを生成し、更に、アミン系硬化剤は臭気の問題がある。

#### 【0003】

ホルマリンの発生をゼロにする及び／又は臭気を改善するには、例えば、エポキシ化合物とカルボン酸もしくはその無水物による硬化物（特開昭63-221169号公報、特開平5-31362号公報等）が挙げられるが、この組み合わせでは、比較的高温での硬化温度が要求される。また、不飽和ポリエステルにラジカル発生剤を使用した成形物も数多く知られているが、その多くはスチレン等の硬化助剤の使用が必要であり、ホルマリン発生しないが、依然として臭気の問題がある。ジアリルフタレートプレポリマーと不飽和ポリエステルを混合使用した成形材（特開平5-169475号公報）も知られているが、ジアリルフタレートプレポリマーは低沃素価で架橋密度を大きくできず、成形材の強度がでない。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、実用上充分な強度を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形物、及びかかる成形物を得るのに適した成形材料組成物を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、纖維基材、結晶性不飽和ポリエステル、非結晶性不飽和ポリエステル、及びラジカル発生剤よりなる成形材料組成物、並びに前記組成物を成形して得られる成形物に関する。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、結晶性不飽和ポリエステルと非結晶性不飽和ポリエステル

を混合使用することにより、それぞれの不飽和ポリエステルの軟化温度を低下させ、即ち、それぞれの不飽和ポリエステルを単独で使用した場合よりも低溶融粘度化させ、かつラジカル発生剤を用いることにより、スチレン等の臭気、安全性に懸念のある架橋助剤を使用することなく、成形材料組成物を硬化させるため、ホルムアルデヒドの発生や臭気の問題が改善されるだけでなく、低温で硬化でき、尿素ホルマリン樹脂、フェノール樹脂等を使用する場合と比較し、同等以上の強度を有する成形物を得ることができるという効果が発現される。

#### 【0007】

成形材料組成物の低温硬化及び／又は硬化速度アップは、溶融粘度を下げた不飽和ポリエステルと、半減期温度を考慮したラジカル発生剤とを組み合わせることで達成することができる。しかし、この場合、単に不飽和ポリエステルの低分子量化により溶融粘度を下げようとすると、残存する单量体等の低分子量成分により成形物の強度が低下してしまう。これに対し、本発明では、結晶性不飽和ポリエステルと非結晶性不飽和ポリエステルを混合使用して熱成形時にそれぞれの融点と軟化点とを降下させることにより、低分子量成分を増やすずに溶融粘度を下げることができ、低温硬化及び／又は硬化速度アップが可能となり、成形物の強度を向上させることができる。

#### 【0008】

詳細は不明ではあるが、一般に結晶性ポリエステルは固いが脆く、非結晶性ポリエステルは韌性があるといわれており、本発明においては結晶性不飽和ポリエステルと非結晶性不飽和ポリエステルを共融させ、更に、硬化させることで、それを単独で硬化させる場合より強韌な成形物を得るに至らしめたと考えられる。

#### 【0009】

ここで、結晶性不飽和ポリエステルとは、示差走査熱量計（DSC）による測定で、融点を示す明確な吸熱ピークを有するポリエステルをいう。

#### 【0010】

非結晶性不飽和ポリエステルとは、示差走査熱量計（DSC）による測定で、融点を示す明確な吸熱ピークを有さず、ガラス転移点を示す吸熱ピークを有する

ポリエステルをいう。

#### 【0011】

吸熱ピークが融点を示すものかガラス転移点を示すものかの判別は、セカンドスキャンした場合に、融点を示す吸熱ピークは残存し、ガラス転移点を示す吸熱ピークは消滅することから容易にできる。

#### 【0012】

また、結晶性不飽和ポリエステルの融点は、60℃以上180℃未満が好ましく、60℃以上150℃未満がより好ましい。該融点の下限は、添加剤の種類に関係なく、常温で凝集しない観点から、60℃以上が好ましく、また、その上限は、短い成形時間で、充分な硬化を行うことができる観点から、180℃未満が好ましい。

#### 【0013】

非結晶性不飽和ポリエステルについては、その軟化点が80℃以上200℃未満が好ましく、80℃以上150℃未満がより好ましい。また、そのガラス転移点は、40℃以上100℃未満が好ましく、40℃以上90℃未満がより好ましい。これらの軟化点及びガラス転移点の下限及び上限の理由は、前記結晶性不飽和ポリエステルの融点の下限及び上限とそれ同様の理由による。該非結晶性不飽和ポリエステルは、前記範囲の軟化点と前記範囲のガラス転移点のいずれか1つ又は両方を有していてもよい。

#### 【0014】

また、前記結晶性不飽和ポリエステルの融点と前記非結晶性不飽和ポリエステルの軟化点の差は、共融し易い観点から、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましい。尚、2種以上の結晶性不飽和ポリエステル又は2種以上の非結晶性不飽和ポリエステルを用いる場合、1種の結晶性不飽和ポリエステルの融点と1種の非結晶性不飽和ポリエステルの軟化点の差が50℃以下であればよい。結晶性不飽和ポリエステルと非結晶性不飽和ポリエステルは、それぞれの不飽和ポリエステルを粉碎して所望の粒子径とした後に混合、粉体混合後所望の粒子径にまで粉碎、又は予め溶融混合した後所望の粒子径に粉碎して用いることができる。

## 【0015】

前記結晶性又は非結晶性不飽和ポリエステルとしては、付加重合性不飽和結合を有するポリエステルであれば特に限定はなく、例えば、3価以上の单量体を用いて非線型化させてもよい。また、アミノ基を有する单量体を少量（カルボン酸成分100モルに対して10モル以下が好ましい）用いて変性した、ポリエステルポリアミドであっても付加重合性不飽和結合を有しておれば、本発明の範囲に含まれるものとする。

## 【0016】

結晶性及び非結晶性不飽和ポリエステルの原料单量体としては、特に制限はなく、公知の2価以上のアルコール成分と、2価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分が用いられる。

## 【0017】

好ましい2価のアルコール成分は、ビスフェノールAのアルキレン（炭素数2又は3）オキサイド付加物（平均付加モル数1～16）、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等である。

## 【0018】

好ましい3価以上のアルコール成分は、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等である。

## 【0019】

また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル（炭素数1～12）エステル等が挙げられ、好ましくは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸及び炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸である。

## 【0020】

好ましい3価以上のカルボン酸成分は、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数1～12）エステル等である。

## 【0021】

また、必須成分である付加重合性不飽和結合を有する単量体としてはフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。かかる単量体は、ポリエステルの構成単量体中、3重量%以上であることが、成形物の強度を確保するのに好ましい。

## 【0022】

これらの単量体混合物を好ましくは窒素雰囲気中150～250℃で5～20時間反応させ、また必要に応じて減圧反応を行うことにより結晶性又は非結晶性不飽和ポリエステルが得られる。尚、該単量体の種類と割合を調整することにより、結晶性の不飽和ポリエステルと非結晶性の不飽和ポリエステルとを区別して製造することができる。また、分子量調整のために1価のアルコール成分又はカルボン酸成分を、反応を促進させるために酸化ジブチル錫等の通常使用されているエステル化触媒を、ゲル化防止用にヒドロキノン等の重合禁止剤等を適宜使用してもよい。

## 【0023】

また、不飽和ポリエステルポリアミド樹脂を形成するためには、上記酸、アルコール成分の他にアミノ基を有する単量体を用いる。アミン系単量体としては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸、アミノアルコール、ラクタム等が挙げられ、好ましくはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン及びε-カプロラクタムである。

## 【0024】

纖維基材としては、特に限定ではなく、無機纖維や合成纖維、天然纖維等の有機纖維を使用することができる。とりわけ、綿、麻、毛、絹、ナイロン、樹木等の有機纖維が、成形物の柔軟性、断熱性、遮音性の観点から好ましい。これらの纖維基剤は、2種以上を混合して使用してもよい。纖維基材は、不織布、織布の形態で用いても良く、糸状の形態で用いても良い。

## 【0025】

また、前記結晶性及び非結晶性不飽和ポリエステルの付加重合不飽和結合を重合させるラジカル発生剤としては、過酸化物系開始剤、過硫酸物系開始剤、アゾ

系開始剤などが用いられる。好ましくは過酸化物系化合物、過硫酸物が用いられる。ラウロイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。またこのラジカル発生剤の半減期としては、成形材料組成物の保存性安定性等を考慮し、40℃で7日以上であることが好ましく、成形時間を長くさせないように250℃で10分以下であることが望ましい。

#### 【0026】

また、必要に応じて、ジアリルフタレートプレポリマー等の常温固体で低臭気の硬化助剤、アミドワックス、合成ワックス、ラテックス、脂肪酸金属塩等の離型剤、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等のフィラー等公知の添加剤、增量剤等を用いてもよい。

#### 【0027】

上記の各成分を、成形物の強度分布が一様になるように、好ましくは予め100μm(ミクロン)以下の平均粒子径に粉碎後、ヘンシェルミキサー、流動層等で混合し、更に纖維基材と混合することにより、本発明の成形材料組成物を得ることができる。また、不飽和ポリエステル粉体、ラジカル発生剤等を、界面活性剤等の分散助剤を添加して水分散体とし、スプレー塗布等で基材に吹き付けることにより、基材への濡れ性、密着性を高めても良い。

#### 【0028】

本発明の組成物中、各成分の含有量は、得られる成形物の強度が実用上充分な程度であれば特に限定されない。纖維基材の含有量は、好ましくは29~99重量%、さらに好ましくは40~90重量%である。該含有量は、成形物の断熱性、遮音性が優れている観点から、29重量%以上が好ましく、成形物の強度が十分である観点より、99重量%以下である。

#### 【0029】

結晶性不飽和ポリエステル及び非結晶性不飽和ポリエステルの合計の含有量は、好ましくは0.5~70重量%、さらに好ましくは5~50重量%である。該含有量は、成形物の強度が十分になる観点から、0.5重量%以上が好ましく、断熱性、遮音性が優れる観点から、70重量%以下が好ましい。また、かかる不

飽和ポリエステル中、結晶性不飽和ポリエステルの含有量は1～99重量%が好ましく、10～90重量%がより好ましく、非結晶性不飽和ポリエステルの含有量は1～99重量%が好ましく、10～90重量%がより好ましい。

#### 【0030】

ラジカル発生剤の含有量は、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.2～20重量%である。該含有量は、未硬化部分がなく、成形物の強度が高い観点から、0.1重量%以上が好ましく、架橋密度が大きく、成形物の強度が高い観点から、30重量%以下が好ましい。

#### 【0031】

また、硬化助剤、離型剤、フィラー等の添加剤の成形材料組成物中の含有量としては、所望の効果が發揮される程度であれば特に限定されない。

#### 【0032】

かかる構成を有する本発明の成形材料組成物を成形して、本発明の成形物を得る方法としては、特に限定ではなく、圧縮成形、積層成形、射出成形、押出成形等の公知の方法を用いることができる。また、組成物を予熱もしくは加熱して成形に供しても良い。

#### 【0033】

このようにして得られた成形物は、実用上十分な強度を有し（例えば、JIS K-6911に基づいた曲げ強度が160kgf/cm<sup>2</sup>以上が好ましい。）、ホルマリンが発生せず安全性に優れ、かつ臭気もないものであるため、自動車内装用吸音材、断熱材、防音室用吸音材、エアコンディショナーの消音板、FRP、建材等に好適に用いられる。

#### 【0034】

##### 【実施例】

以下、部は重量部を表わすものとする。

##### ポリエステル製造例1

エチレングリコール 74 部、1,4-ブタンジオール 1233 部、フマル酸 165  
9 部、無水トリメリット酸 146部を、触媒ジブチルスズオキサイド 1.5部と共に  
、窒素雰囲気下にて 160℃で4時間反応させた。その後 200℃まで昇温後常圧に

て1時間、9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は融点111℃の結晶性不飽和ポリエステル樹脂で、その後、平均粒子径100μmになるように粉碎を行った。当該樹脂をポリエステル1とする。

尚、融点はセイコー電子社製「DSC210」により、10℃/分の昇温条件にて測定し、接線法で求めた。

### 【0035】

#### ポリエステル製造例2

ビスフェノールA-P0付加物（平均付加モル数：2.1）5250部、無水マレイン酸1372部及び無水トリメリット酸130部を窒素雰囲気下にて、160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後、常圧にて5時間、9.33kPaの減圧下で2時間反応させた。得られた樹脂は軟化点95℃、ガラス転移点53℃の非結晶性不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂をポリエステル2とする。軟化点は島津社製、高化式フローテスターを用い、荷重20kgf、オリフィス径10mm、オリフィス長さ1mm、3℃/分の昇温条件で測定し、半量流れ出た温度を軟化点とした。また、ガラス転移点は「DSC」を用い、10℃/分の昇温条件にて測定し、接線法で求めた。

### 【0036】

#### 実施例1～3及び比較例1～2

ポリエステル1及び2、過酸化物系ラジカル発生剤は、100μm以下に粉碎したジクミルパーオキシド、纖維基材は、麻と綿が重量で2:3の割合の糸くず状のものを使用し、表1に示した処方で成形材料組成物を調製した。次いで、それぞれの成形材料組成物を鏡面仕上げしたステンレス板で挟み、予め180℃もしくは190℃に加熱した熱圧成型機に入れ1.47MPaの加圧下で1分間かけて成形し、厚さ約6mmの成形物を得た。各々の成形物について、臭気評価、及び常温曲げ強度試験を行った。その結果を表1に併せて示す。尚、曲げ強度試験に関してはJIS K-6911に基づき行った。尚、臭気は得られた成形物を100℃に熱したホットプレート上に乗せた際の臭いを20人で評価し、異臭有りと判断した者が1人以下の場合を良好とし、それ以外を不良とした。また、成形物をデシケーターに入れ、24時間後、ホルマリンガス検知管を用いてデシケータ中の気体を吸引したと

ころ、ホルマリンは検知されなかった。

## 【0037】

【表1】

	成形材料組成物の組成 (重量部)				成形温度 (°C)	成形物の物性	
	繊維基材	ポリエチル1	ポリエチル2	カミガーナジド		臭気	常温、曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
実施例1	70	15	15	1.5	190	良	210
実施例2	70	15	15	1.5	180	良	200
実施例3	70	20	10	1.5	190	良	200
比較例1	70	30	—	1.5	190	良	140
比較例2	70	—	30	1.5	190	良	130

## 【0038】

表1の結果より、結晶性不飽和ポリエステル（ポリエチル1）と非結晶性不飽和ポリエステル（ポリエチル2）とをブレンド使用した成形材料組成物（実施例1～3）は、結晶性又は非結晶性不飽和ポリエステルをそれぞれ単独で使用した成形材料組成物（比較例1～2）に比べて、180～190°Cの低温で硬化させても、強度の改善された成形物を得られることがわかる。また、臭気に関しても、フェノール系樹脂等で発生するような不快な臭気はなく良好であった。

## 【0039】

## 【発明の効果】

本発明の成形材料組成物を用いることにより、実用上充分な強度を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形物を得ることができるという効果が奏される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

実用上充分な強度を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形物、及びかかる成形物を得るのに適した成形材料組成物を提供すること。

【解決手段】

繊維基材、結晶性不飽和ポリエステル、非結晶性不飽和ポリエステル、及びラジカル発生剤よりなる成形材料組成物、並びに該成形材料組成物を成形して得られる成形物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [00000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社